



Office de la propriété
intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An Agency of
Industry Canada

PCT/CA 03 / 01050
15 AUGUST 2003 (15.08.03)

REC'D 05 SEP 2003
WIPO

*Bureau canadien
des brevets
Certification*

*Canadian Patent
Office
Certification*

La présente atteste que les documents
ci-joints, dont la liste figure ci-dessous,
sont des copies authentiques des docu-
ments déposés au Bureau des brevets.

This is to certify that the documents
attached hereto and identified below are
true copies of the documents on file in
the Patent Office.

Mémoire descriptif et dessins, de la demande de brevet no: 2,394,056, tels que déposés, le
12 juillet 2002, par HYDRO-QUEBEC, cessionnaire de Karim Zaghib, Patrick Charest,
Abdelbast Guerfi, Michel Perrier et Kimio Kinoshita, ayant pour titre: "Particules
Comportant un Noyau Non Conducteur ou Sémi Conducteur Recouvert d'une Couche
Conductrice, leurs Procédés D'Obtention et leur Utilisation dans des Dispositifs
Electrochimiques".

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Sylvie Ménard
Agent certificateur/Certifying Officer

15 août 2003

Date

(CIPD 69)
04-09-02

Canada

OPIC  CIPO

ABRÉGÉ

Particule comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur (ledit noyau étant préférentiellement constitué par un phosphate, un nitrate, un oxyde ou un mélange de ces derniers) recouvert d'un enrobage hybride conducteur. Ces particules possèdent au moins une des propriétés suivantes: une très bonne conductivité locale, une très bonne conductivité du réseau, une faible résistivité, une très bonne capacité à haut courant, une bonne densité d'énergie.

PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI CONDUCTEUR RECOUVERT D' UNE COUCHE CONDUCTRICE, LEURS PROCÉDÉS D' OBTENTION ET LEUR UTILISATION DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES

5

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention est relative à de nouvelles particules comportant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur et un enrobage hybride conducteur

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation de ces particules et à leur utilisation notamment dans le domaine des dispositifs électrochimiques tels que des générateurs électrochimiques.

15

ÉTAT DE LA TECHNIQUE:

Hydro-Québec est l'un des pionnier dans le domaine des co-broyages de carbone avec les oxydes [1]. Le co-broyage a été utilisé pour augmenter la conductivité électrique des cathodes pour les batteries lithium polymère. L'oxyde de type Vox est co-broyé avec du noir de carbone.

D'autre part dans un autre brevet d'Hydro-Québec [2], la synthèse du matériau $Li_4Ti_5O_{12}$ se fait en présence du carbone. Dans ce cas, le rôle du carbone est principalement d'obtenir des nano-particules et d'empêcher la formation des agglomérats.

Description de modes préférentiels de réalisation de l'invention:

1- Additif des carbones après la synthèse de $Li_4Ti_5O_{12}$:

30

Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est obtenu à partir d'un mélange binaire de TiO_2 et de Li_2CO_3 calciné à 850°C pendant 18 heures. Le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu est mélangé avec deux types différents de carbones : un Carbone 1 aussi nommé C1 et un Carbone 2 aussi nommé C2.

5 Carbone 1: il s'agit d'un carbone à faible cristallinité et ayant, de préférence, une surface spécifique BET $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Le Carbone 1 peut être un noir de carbone, ou tout autre type d'additif conducteur.

10 Carbone 2: il s'agit d'un carbone à haute cristallinité et ayant de préférence une surface BET $\leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$. Le carbone 2 peut être un graphite naturel, un graphite artificiel, éventuellement exfolié.

2. Role des deux carbones :

15 Carbone 1: Le rôle de ce carbone est double. Le premier est d'enrober la particule afin d'assurer une conductivité locale de la particule (Figure 1)

Figure 1

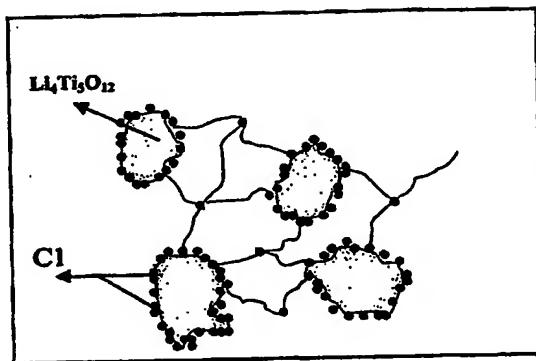


20

25 Le second rôle est de former un réseau de conductivité entre les particules de la Figure 1, ce qui assure la conductivité au niveau de l'électrode. En effet, la préparation de l'électrode se fait sans aucun additif de carbone.

Le réseau électronique et la conductivité inter-particules est assuré par le carbone 1 (Figure 2)

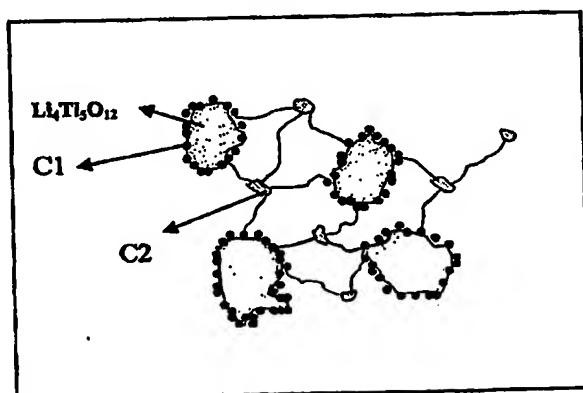
Figure 2



Carbone 2:

Le carbone 2 est de type graphite. Il a un double rôle; le premier est d'assister la conductivité de l'électrode en formant des nœuds comme stations de distribution homogène de la conductivité électrique.

Figure 3



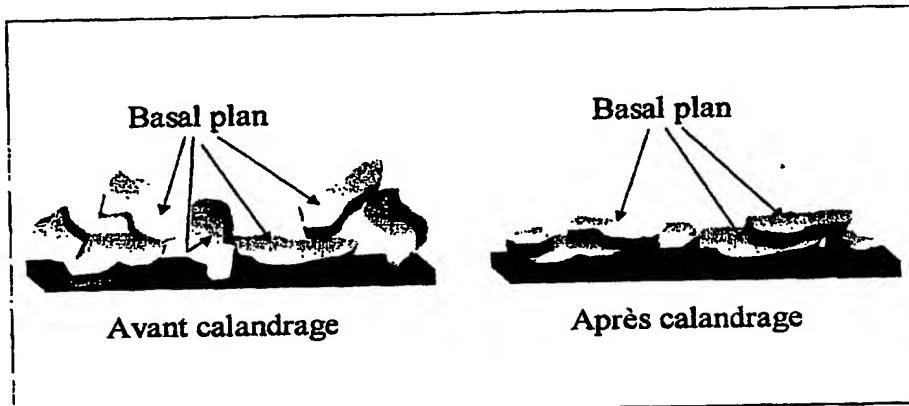
La bonne conductivité du graphite fait baisser la résistivité de l'électrode, ce qui permet avantageusement à la batterie d'opérer à hautes densités de courant.

Le second rôle du graphite est au niveau du procédé. Le graphite possède les caractéristiques d'un matériau lubrifiant et hydrophobe. Durant l'épandage de l'électrode, le graphite permet de contrôler la porosité. De plus, le calandrage des électrodes permet d'orienter les particules vers le plan basal (Fig 4) (parallèle à la surface du support de l'électrode); ce qui induit une conductivité maximale de l'électrode.

Figure 4

10

15



Lors du procédé d'extrusion, le graphite, de part son caractère lubrifiant, assure la facilité d'extrusion, une homogénéité de l'épaisseur de l'électrode et augmente la vitesse d'extrusion. En effet, le coût de production est réduit.

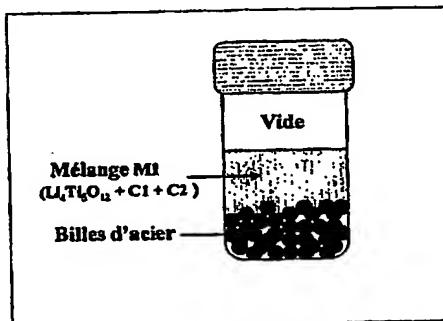
De plus, le graphite aide à lubrifier le buse de l'extrudeuse et d'éviter le dépôt des métaux à la surface de la buse.

A - PRÉPARATION DES PARTICULES**Mélange Ternaire :**

Le mélange ternaire (M_1) ($Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$) est obtenu par broyage à haute énergie HEMB (High Energy Ball Mill). A cet effet, un creuset en métal est utilisé.

5 Dans ce creuset, le mélange M_1 est introduit et des billes d'acier dans une proportion volumique 1/3, 1/3 et 1/3 de vide doivent rester dans le creuset (Figure 5).

Figure 5



10

15 Les conditions de mélange par HEBM sont très importantes, l'une des plus cruciales est de ne pas détruire la cristallinité du carbone C_2 . En effet, il ne faut pas réduire la taille de particule du carbone $C_2 < 1\mu m$.

B : Préparation de l'électrode:

20 L'électrode est préparée à partir du mélange de M_1 et du PVDF, mélangé dans un solvant ternaire (NMP, acétone, toluène) [3].

25 La conductivité de la pâte obtenue est assuré intrinsèquement par le mélange M_1 ($Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$), sans ajout de carbone additionnel ce qui a un impact positif sur la densité d'énergie de la batterie qui n'est pas pénalisée par le poids supplémentaire d'une autre source de carbone.

Avantage de la synthèse de Li₄Ti₅O₁₂

Dans ce cas, le mélange quaternaire (M₂) comprend le TiO₂ , Li₂CO₃, carbone C2 (graphite) et un précurseur de carbone (polymère ou autre).

5

Ce mélange M₂ est introduit dans un creuset métallique. Le HEBM est utilisé afin d'obtenir un mélange intime. Le mélange obtenu est mis dans un tube en quartz pour le chauffer. La synthèse est réalisée en présence d'atmosphère inerte afin de carboniser le polymère.

10

Une fois la synthèse finie, le produit de Li₄Ti₅O₁₂ est enrobé de carbone à faible cristallinité et du graphite à haute cristallinité. La fabrication des électrodes est équivalente à celle décrite dans la partie I.

15 **EXEMPLES**

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

Exemple 1:

20 Un mélange de Li₄Ti₅O₁₂, du noir de Ketjen et du graphite naturel d'origine brésilienne dans une proportion de 80.77/ 7.32/ 2.5 est broyé par HEBM pendant 1 heure

Exemple 2:

25 Un mélange de TiO₂ , Li₂CO₃, du noir de Ketjen et du graphite naturel d'origine brésilienne dans une proportion massique de 66.3/ 25.4/ 5.8/2.5 est broyé par HEBM pendant 1 heure. Le mélange obtenu est chauffé à 850°C pendant 18 heures sous azote.

30 Titane/ Kj / graphite Ratio 80.77/ 7.32/ 2.5 Note: correspond au 10%

2° Titane/ Kj / graphite Ratio 40/5

3° Titane/ Kj / graphite Ratio 40/2.5/2.5

5

4° Titane/ Kj / graphite Ratio 81.06/ 3.51/ 2.5 Note: correspond au 6%

5° Titane/ Kj / graphite Ratio 40/3.

10 Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou 15 conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Particule comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur (ledit noyau étant préférentiellement constitué par un phosphate, un nitrure, un oxyde ou un mélange de ces derniers) recouvert d'un enrobage conducteur.
5
2. Particule selon la revendication 1, caractérisé en ce que le noyau comporte au moins un oxyde métallique, notamment au moins un des oxydes de lithium décrits dans les revendications de la demande PCT W 02/46101 A2 dont le contenu est
10 incorporé par référence à la présente demande.
3. Particule selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est de formule $Li_4Ti_5O_{12}$, Li_2TiCO_3 , $LiCO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li_{(4-\alpha)}Z_\alpha Ti_5O_{12}$ (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, α représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de $Li_{(4-\alpha)}Z_\alpha Ti_5O_{12}$; $Li_4Z_\beta Ti_{(5-\beta)}O_{12}$, (de préférence de structure spinelle), dans laquelle β est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, enrobées de carbone, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co, lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de formule $Li_4Z_\beta Ti_{(5-\beta)}O_{12}$ et les mélanges correspondants.
15
20
25
4. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'enrobage est constitué par un mélange hybride de carbones, un mélange hybride carbone-métal (le métal étant préférentiellement l'argent et/ou l'aluminium) et les mélanges correspondants.
30

5. Particule selon la revendication 4, dans laquelle le mélange hybride de carbone comprend au moins deux formes différentes du carbone ci-après appelées Carbone 1 et Carbone 2.

5 6. Particule selon la revendication 5, dans laquelle le Carbone 1 est un carbone à faible cristallinité.

10 7. Particule selon la revendication 6, dans laquelle la cristallinité, mesurée par diffraction des rayons-X et/ou par spectroscopie Raman, est caractérisée par un d_{002} supérieur à 3,36 Angstroms.

8. Particule selon la revendication 5, dans laquelle le Carbone 2 est de type graphite et/ou de type carbone à haute cristallinité.

15 9. Particule selon la revendication 8, dans laquelle la cristallinité mesurée par diffraction des rayons-X et/ou par spectroscopie Raman est caractérisée par un d_{002} inférieur à 3,36 Angstroms.

20 10. Particule selon la revendication 9, dans laquelle le Carbone 2 est type graphite naturel, graphite artificiel ou graphite exfolié.

25 11. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le Carbone 1 a une surface spécifique, mesurée selon la BET, supérieure ou égale à 50 m^2/g et de préférence les particules de Carbone 1 utilisées ont une taille variant de 10 à 999 nm.

30 12. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le Carbone 2 a une surface spécifique mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m^2/g .

13. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le diamètre moyen de son noyau varie de 50 mm à 30 micromètres, de préférence le diamètre moyen est de l'ordre de 2 micromètres.

5 14. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ayant de préférence une taille comprise entre 60 mm et 50 micromètres.

10 15. Particule selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par au moins une des propriétés suivantes: une très bonne conductivité locale, une très bonne conductivité du réseau, une faible résistivité, une très bonne capacité à haut courant, une bonne densité d'énergie.

15 16. Procédé de préparation d'un mélange de particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 15, comprenant au moins une des étapes suivantes:

20 a. préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis ajout d'un deuxième matériau conducteur au mélange obtenu;

b. préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux matériaux conducteurs; et

25 c. préparation d'un mélange de matériaux conducteurs puis mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel le mélange est obtenu par broyage mécanique, HEBM, Jar milling, Vapor jet milling et de préférence par HEBM.

30 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, dans lequel le mélange des carbones est réalisé par voie chimique avant l'étape de synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 dans lequel, un des matériaux conducteurs (Carbone 1) est obtenu par traitement thermique du précurseur de type polymère (sucre, acétate de cellulose) ou autre.

5 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans lequel, le mélange des carbones est réalisé par mélange physique après la synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

10 21. Cathode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique de type recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et/ou de particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20.

15 22. Anode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 et/ou des particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20.

20 23. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type lithium comportant une anode de type lithium métallique et une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$ et/ou $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$, la cathode dans ledit générateur étant telle que définie dans la revendication 21.

25 24. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type Lithium ion comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 et/ou LiNiO_2 dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 22.

30 25. Générateur électrochimique selon la revendication 23 ou 24, dont l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

26. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25 ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.

5 27. Supercapaciteur de type hybride comprenant une anode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou de type $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et/ou $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 22, ne demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.

10 28. Supercapaciteur selon la revendication 27 dans lequel l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

15 29. Générateur selon la revendication 25 ou 26, dans laquelle l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

30. Supercapaciteur selon la revendication 28, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

20 31. Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 30, caractérisé en ce que l'électrode est préparée sans aucune addition d'autre carbone.